

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Ахметшиной Екатерины Степановны «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертационной работы

Энергетические характеристики химических соединений крайне важны для решения различных физико-химических задач. Знание данных параметров необходимо для изучения кинетики и термодинамики химических процессов, установления их механизма, а также для промышленной реализации исследуемых процессов. При этом, экспериментальное определение энергетических характеристик является не только дорогостоящим, но и достаточно сложным в исполнении. Кроме того, использование экспериментальных методов не представляется возможным при изучении лабильных органических соединений. Альтернативой экспериментальным методам является теоретическое определение термодинамических параметров. Однако, молекулярная энергетика большинства органических соединений требует знания и учета невалентных эффектов различной природы. И вот здесь особую значимость приобретает разработка новых теоретических методов, позволяющих учитывать эти эффекты для нахождения энергосодержания органических соединений с высокой степенью надежности.

В этой связи диссертационная работа Ахметшиной Е.С., посвященная разработке концепции полного набора гомодесмотических реакций (ГДР) для определения молекулярной энергетики органических соединений со стерическими и электронными эффектами строения на примере расчета термодинамических характеристик циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов, является безусловно актуальной и важной с учетом перспектив дальнейшего ее расширения и развития.

Структура диссертации и ее содержание

Диссертационная работа Ахметшиной Е.С. изложена на 179 страницах, содержит 3 схемы, 41 рисунок (+ 6 рисунков в Приложении) и 15 таблиц. Структура диссертации традиционная.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, указана степень ее проработки на данный момент времени, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, изложены другие необходимые характеристики диссертационного исследования.

В **главе 1** проведен анализ применяемых сегодня (как экспериментальных, так и теоретических) методов определения энергетических характеристик органических соединений, отмечены их достоинства и недостатки. Отдельное внимание уделено

современному состоянию исследований в области использования гомодесмотического подхода для определения молекулярной энергетики органических веществ. Литературный обзор завершается заключением, в котором обобщены результаты анализа литературы и отмечена перспективность предлагаемой автором концепции полного набора гомодесмотических реакций для расчета термодимических характеристик органических соединений.

Глава 2 представляется крайне важной в оппонируемой работе. В данной главе изложены все использованные автором методики исследования. Здесь подробно описаны:

- методология выбора квантово-химических методов расчета, позволяющих обеспечивать приемлемую точность термодимического прогноза;
- методология конструирования полного набора гомодесмотических реакций;
- методология получения термодимических данных и их анализа.

Глава 3 посвящена основным результатам работы и их анализу. В данной главе представлены результаты расчетов стандартных энтальпий образования достаточно больших наборов циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов, а также результаты расчетов и анализа энергий невалентных взаимодействий и энергий напряжения цикла в ряду замещенных циклопропанов.

Диссертацию завершают заключение, выводы, список сокращений, приложение и список используемой литературы. Список литературы насчитывает 100 наименований, большинство из которых являются зарубежными публикациями.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы

Здесь, на мой взгляд, можно выделить следующие три наиболее важных результата:

1. Концепция полного набора гомодесмотических реакций, предложенная в работе Ахметшиной Е.С., показала свою состоятельность при определении энтальпий образования и энергий диссоциации связей циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов. При этом, как показал анализ оппонируемой работы, энергетические характеристики определены с высокой степенью надежности. Следует ожидать, что дальнейшее развитие данной концепции позволит существенно расширить объекты исследования. Так, одним из направлений, по мнению автора, «может стать исследование молекулярной энергетики сопряженных, ароматических и гетероароматических соединений».
2. Научный и практический интерес представляют энергетические характеристики, полученные в работе:
 - стандартные энтальпии образования и энергии напряжения цикла достаточно широкого ряда (89 соединений) циклических углеводородных и гетероциклических (O,N-содержащих) структур;
 - энтальпии образования 107 свободных алкильных (первичных, вторичных и третичных) радикалов;

- энергии диссоциации связей C-H и C-CH₃ для алканов, соответствующих радикалам C₅-C₉.

Приведенные характеристики существенно расширили базы данных по стандартным энтальпиям образования циклических органических соединений и свободных алкильных радикалов (база данных по радикалам увеличена более, чем в шесть раз). Полученные результаты найдут применение при решении не только фундаментальных, научных, но и технологических задач.

3. В теоретическом и практическом отношении весьма интересными и важными представляются две разработанные автором методики:

- методика разделения и количественной оценки энергий невалентных взаимодействий в исследуемых органических соединениях;
- экспресс-методика оценки энергии напряжения производных циклопропана в зависимости от строения циклического соединения.

Таким образом, концепция полного набора гомодесмотических реакций имеет хороший потенциал для ее использования в будущем.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, их достоверность

Обоснованность научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации, находит подтверждение в хорошем их соответствии с общепризнанными физико-химическими данными.

Достоверность результатов, полученных в диссертационной работе Ахметшиной Е.С., базируется на качественной методологии проводимых исследований, использовании высокоуровневых методов квантовой химии и отличной сходимости рассчитанных термодимических параметров с известными и надежными экспериментальными данными.

Публикации и автореферат

По теме диссертации Ахметшиной Е.С. опубликовано 7 статей в научных журналах, из которых 3 входят в перечень ВАК, 4 – в системы цитирования Scopus и Web of Science, а также 8 тезисов докладов в сборниках материалов конференций. Приведенные публикации достаточно полно отражают основное содержание диссертационной работы. Автореферат по своей структуре и по сути изложения полученных результатов соответствует диссертации.

Замечания по работе

1. В процессах окисления органических соединений важную роль играют не только алкильные, но алкоксильные и пероксильные радикалы. Хотелось бы узнать: Насколько предложенная в работе методика может быть использована для расчетов энтальпий образования и энергий диссоциации связей (C-H, C-C) в названных радикалах? Следует

ли здесь ожидать каких-либо сложностей?

2. Анализ оппонируемой работы показал, что высокоточные расчеты энергетических параметров требуют использования квантово-химических методов высокого уровня (G3, G4). Для выявления корреляционных зависимостей «энергия - строение» также необходимы высокоуровневые методы квантовой химии. Вопрос: Достаточно ли для определения энергосодержания новых планируемых типов органических веществ (сопряженных, ароматических, гетероароматических соединений) и выявления новых корреляций использованных в данной работе методов или потребуются более сложные и дорогие программные продукты?
3. Привлекает внимание рис. 18 (стр. 106) диссертации, на котором приведены зависимости теплового эффекта ГДР от числа (n) gauche-взаимодействий в продуктах формальных реакций (зависимости (3) и (4)). Автор считает эти зависимости линейными. Она пишет: «Линейная экстраполяция полученных зависимостей к $n = 0$ позволяет определить RSE (энергию напряжения цикла) без посторонних эффектов, а наклон дает величину этих эффектов». Из рисунка следует, что при значениях $n = 2 - 4$ наблюдается крайне высокий разброс величин $\Delta_r H^\circ$, в то время как при других значениях n линейность зависимостей (3) и (4) в целом выполняется. Что не так с этим диапазоном $n = 2 - 4$?
4. В тексте диссертации встречаются отдельные недочеты и опечатки. Остановлюсь на некоторых из них:
 - 1) На стр. 145-146 диссертации (стр. 18 автореферата), при анализе энергий диссоциации связи (BDE) C-H в первичных алкильных радикалах сказано: «для большего числа исследуемых структур величина (BDE) составляет 421.7 ± 0.6 кДж/моль, за исключением радикалов **R13** – **R16**, у которых прочность связи C-H систематически ниже на 4 кДж/моль, $BDE(C-H) = 424.2 (?) \pm 0.5$ кДж/моль». По ошибке указана завышенная величина $BDE(C-H)$, надо было: $BDE(C-H) = 418.6 \pm 0.5$ кДж/моль (см. табл. 14 диссертации и табл. 2 автореферата).
 - 2) Ошибки допущены при указании в автореферате общего числа страниц диссертации (175, на самом деле – 179), оформлении ссылок 42 и 43.
 - 3) В печатном варианте диссертации плохо пропечатались структуры исследуемых радикалов (рис. 29 на стр. 133), их практически не видно. На рис. 30 (стр. 134) диссертации не пропечатались пунктиры – места дефрагментации 2-гептила.

Указанные замечания не снижают высокую оценку оппонируемой работы, а скорее представляют собой предложения по ее улучшению и дальнейшему развитию.

Заключение

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертация Ахметшиной Е.С. «Развитие концепции полного набора гомодесмотических реакций для анализа

молекулярной энергетики органических веществ с невалентными эффектами стерической и электронной природы» представляет собой научно-квалификационную работу, в которой разработаны подходы для автоматического конструирования гомодесмотических реакций органических соединений с целью расчета их энергетических характеристик. Полученные результаты представляют интерес для развития одного из важнейших разделов физической химии – термохимии органических соединений.

Представленная работа по своей актуальности и важности полученных научных результатов отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует критериям, изложенным в пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ № 426 от 20.03.2021 г., а ее автор, Ахметшина Екатерина Степановна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.


Официальный оппонент:

Зимин Юрий Степанович, доктор химических наук (специальность 02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия), профессор по кафедре физической химии и химической экологии, профессор кафедры физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (УУНиТ). E-mail: ZiminYuS@mail.ru; тел.: 8 9177319344.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»; 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; тел.: 8 (347) 272-63-70, факс: (347) 273-67-78, e-mail: rector@uust.ru, сайт: <https://uust.ru/>

Я, Зимин Юрий Степанович, согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.1.218.02, и их дальнейшую обработку.

«30» 08 2024 г.

 Зимин Ю.С.

Подпись Зимина Ю.С. заверяю:

Ученый секретарь Ученого совета УУНиТ
кандидат филологических наук, доцент  Ефименко Н.В.

«02» 09 2024 г.

